

УДК 546, 541.18

**МАТЕМАТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ
СОРБЦИИ НА МОДИФИЦИРОВАННОЙ
РИСОВОЙ СОЛОМЕ**Н. С. Серпокрялов¹, А. С. Халил^{1,2}¹Донской государственной технической
университет, Ростов-на-Дону, Российская
Федерация.²Кафрельшейх университет, Кафрельшейх,
Египет.nik.serpokrilov@yandex.ruahmed.khalil@eng.kfs.edu.eg

Рассматривается процесс адсорбции модифицированной рисовой соломой с использованием математического описания кинетических и изотермических моделей псевдо-первого порядка, псевдо-второго порядка, Эловича и Лайнуивера-Бёрка; Ленгмюра и Фрейндлиха.

Ключевые слова: адсорбция, кинетика адсорбции, изотерма адсорбции, Ленгмюр, Фрейндлих.

Введение. Адсорбционный метод очистки воды считается эффективным и экономичным благодаря широкому спектру применений, простоте эксплуатации. Этот метод также рассматривается как универсальный метод очистки и регенерации воды, поскольку он может применяться для удаления органических веществ, неорганических и биологических загрязнителей, которые являются растворимыми и нерастворимыми в воде, и обладает потенциалом 99% эффективности удаления [1].

Адсорбция — это процесс, при котором молекулы из окружающей жидкой фазы прилипают к твердой поверхности. Адсорбируемое вещество, находящееся на поверхности, называется адсорбирующим веществом, в адсорбированном состоянии — адсорбатом, следовательно, вещество, адсорбирующее молекулы, является адсорбентом.

Постановка задачи. В этом исследовании использование активированного угля, который производится из модификации рисовой соломой в процессе адсорбции, проверяется математическим описанием процесса адсорбции [4].

Теоретическая часть. Адсорбция зависит от природы поверхностных сил, которые могут быть как химическими (хемо-адсорбция), так и физическими (физик-адсорбция). В хемосорбции силы между адсорбатом и адсорбентом эквивалентны образованию химической связи за счет переноса электрона, и связь может быть охарактеризована как ионная, металлическая или ковалентная. Взаимодействие сильнее и более специфично, чем силы физадсорбции, а хемосорбция ограничена монослоем.

При физической адсорбции адсорбат удерживается физическими силами, которые относительно слабы, в основном с участием ван-дер-ваальсовых взаимодействий. При физик-адсорбции равновесие между твердой поверхностью и адсорбированными молекулами обычно

UDC 546, 541.18

**MATHEMATICAL DESCRIPTION OF
ADSORPTION ON THE MODIFIED RICE
STRAW**N. S. Serpokrylov¹, A. S. Khalil^{1,2}¹Don State Technical University, Rostov-on-Don,
Russian Federation²Kafrelsheikh University, Kafrelsheikh, Egypt.nik.serpokrilov@yandex.ruahmed.khalil@eng.kfs.edu.eg

In this study, the adsorption by modified rice straw was described using mathematical description by kinetics and isotherms models of pseudo-first-order, pseudo-second-order, Elovich and Lineweaver-Burk and Langmuir and Freundlich models.

Keywords: adsorption, adsorption kinetics, adsorption isotherm, Langmuir, Freundlich.

достигается быстро и легко обратимо, так как потребности в энергии малы. Многослойное образование также возможно при физик-адсорбции [2].

Адсорбционные процессы часто описываются для систем с твердым газом, где парциальное давление p молекул является наиболее важным параметром для определения адсорбированного количества. Для систем с твердой жидкостью давление p необходимо заменить концентрацией c , чтобы иметь возможность использовать те же модели. Многослойное образование менее распространено в адсорбции твердой и жидкой фазах, чем в газовой фазе из-за того, что адсорбент окружен растворителем, а адсорбирующие молекулы также являются альтернативными партнерами.

Преимущества адсорбции заключаются в том, что она позволяет отделить выбранные соединения от разбавленных растворов, его конструкция, функционирование и масштабирование относительно просты, они демонстрируют высокую производительность и благоприятную скорость и нечувствительны к токсичным веществам, Кроме того, адсорбированные соединения могут быть извлечены десорбирующими агентами, выщелачивания с помощью химических реагентов, биологических процессов и термической обработки.

Активированный уголь (АУ) является общепринятым названием для углеродистых адсорбентов, которые обычно являются неопасными, имеют пористую структуру и большую внутреннюю площадь поверхности, способную адсорбировать большое разнообразие веществ. Активированный уголь широко используется для обработки питьевой воды и промышленных сточных вод из-за высокой микро- и мезо пористости и большой площади поверхности от 300 до 4000 м² / г [3]. Однако, АС традиционно производится из не возобновляемого угля или торфа, что увеличивает цену, а также воздействие на окружающую среду. Относительно высокие издержки производства активированного угля могут ограничить его использование, особенно в развивающихся странах, что привело к поиску новых недорогих методов производства и прекурсоров, поэтому обзоры литературы предложили возможность повторного использования и разработки сельскохозяйственных отходов для использования их в качестве дешевых материалов для адсорбции.

Основная часть. Математическое описание адсорбции осуществляется кинетическими моделями и изотермическими моделями.

1. Кинетика адсорбции:

Скорость, с которой термодинамическое равновесие достигается в равновесии, обычно описывается кинетикой. Процесс адсорбции продолжается до тех пор, пока не будет достигнуто равновесие. Адсорбция, физическая или химическая, включает массоперенос адсорбента из раствора на поверхность адсорбента. Адсорбция происходит в четыре основные стадии в присутствии пористого адсорбента [5]:

1. Транспортировка сыпучего раствора. Адсорбент сначала транспортируется в гидродинамический пограничный слой, окружающий адсорбент. Этот перенос происходит либо за счет диффузии, либо турбулентного перемешивания.

2. Внешняя диффузия пленки. Адсорбционная способность затем переносится через гидродинамический пограничный слой на поверхность адсорбента с помощью молекулярной диффузии. Толщина пограничного слоя влияет на скорость переноса и зависит от скорости объемного раствора.

3. Внутренний (пористый) перенос. Адсорбент затем переносится через поры адсорбента в адсорбционные центры посредством внутри частичной диффузии, т.е. либо молекулярной

диффузии через раствор в порах (диффузия поры), либо диффузии по поверхности адсорбента (поверхностная диффузия) После адсорбции.

4. Адсорбция — конечной стадией является адсорбция, при которой адсорбент прилипает к адсорбирующей поверхности на доступных участках. Этот шаг очень быстрый, и поэтому один из предыдущих этапов диффузии будет управлять скоростью массопереноса.

Динамическое поведение адсорбции аммония на рисовой соломе определяется по экспериментальным данным по кинетике. В этом исследовании экспериментальные данные были сопоставлены с различными моделями адсорбционной кинетики, в том числе псевдо-первого порядка, псевдо-второго порядка, Элович и Лайнуивер-Бёрка. Уравнения этих моделей представлены следующим образом [6–10]:

$$\text{Первый порядок: } q_t = q_e(1 - e^{-kt}) \quad (1)$$

$$\text{в линейной форме: } \ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (2)$$

$$\text{Второго порядка: } q_t = \frac{k q_e^2 t}{1 + k q_e t} \quad (3)$$

$$\text{в линейной форме: } \frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (4)$$

$$\text{Элович: } q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha \beta t + 1) \quad (5)$$

$$\text{в линейной форме: } q_t = \alpha + \beta \ln t \quad (6)$$

$$\text{Лайнуивер – Бёрка: } v = \frac{v_{max}[s]}{k_m + [s]} \quad (7)$$

$$\text{в линейной форме: } \frac{1}{v} = \frac{K_m}{v_{max}} \frac{1}{[S]} + \frac{1}{v_{max}} \quad (8)$$

Эффективность удаления аммония (η) рассчитывали с использованием следующего уравнения:

$$\eta = \frac{(c_0 - c_T)}{c_0} \times 100 \quad (9)$$

где q_t и s — количество аммония, удаляемого в момент времени t (мг адсорбированного на 1 г адсорбента), рассчитывали по следующему уравнению:

$$q_t = \frac{(c_0 - c_t)v}{m} \quad (10)$$

где q_e — адсорбционная при балансе, (мг / г),

k_1 , k_2 и K_m — являются константами псевдо-первого порядка, псевдо-второго порядка и Лайнуивер-Бёрка соответственно,

α — начальная скорость адсорбции (мг / G),

β — константа десорбции (г / мг),

V_{max} — максимальная скорость реакции,

t — время (мин),

c_0 — концентрация аммония в начале эксперимента (мг / л),

c_t — концентрация аммония во времени T (мг / л),

v — объем раствора (L),

m — масса адсорбента (g).

2. Изотерма адсорбции.

Данные о равновесии обычно сообщаются в форме изотермы, которая при постоянной температуре связывает количество материала в адсорбированной фазе с количеством материала в равновесном растворе. Форма изотермы отражает интенсивность адсорбции и притяжение между

адсорбционным и адсорбентом. Изотермы могут дать качественную информацию о процессе адсорбции, а также указать долю покрытия поверхности.

Модель изотермы Ленгмюра, рассмотренная в уравнении (11-12), является простейшей теоретической моделью для однослойной адсорбции и предполагает однослойную сорбцию на однородную поверхность с конечным числом одинаковых участков. Модель Ленгмюра основана на четырех основных предположениях:

1. молекулы адсорбируются на фиксированном числе четко определенных локализованных сайтов;
2. каждый сайт может содержать одну молекулу адсорбата;
3. все сайты энергетически эквивалентны;
4. Взаимодействие между молекулами, адсорбированными на соседних узлах, отсутствует.

$$\text{Модель Ленгмюра: } q_e = \frac{q_m k c_e}{1 + k c_e} \quad (11)$$

$$\text{в линейной форме } \frac{c_e}{q_e} = \frac{1}{q_m k_l} + \frac{1}{q_m c_e} \quad (12)$$

где q_e (мг / г) — плотность адсорбции при равновесии, c_e (мг / л) — жидкая фазовая равновесная концентрация. Коэффициент q_{\max} (мг / г) в модели Ленгмюра представляет собой насыщенную адсорбционную емкость монослой, то есть максимальную концентрацию в твердой фазе,

k — коэффициент адсорбции Ленгмюра, связанный с энергией связи сорбционной системы. Константа изотермы Ленгмюра b может быть использована для указания сродства, то есть объединения способности адсорбента к адсорбируемым ионам. Высокое значение b указывает на сильное сродство адсорбции [11].

Изотерма обычно следует за уравнением Фрейндлиха, уравнение (13-14), когда концентрации действительно низкие или высокие:

$$\text{Модель Фрейндлиха: } q_e = k_f c_e^{\frac{1}{n}} \quad (13)$$

$$\text{линейной форме } \ln q_e = \ln k_f + \frac{1}{n} \ln c_e, \quad (14)$$

где k — коэффициент адсорбции Фрейндлиха, представляющий адсорбционную емкость, n — показатель Фрейндлиха, связанный с интенсивностью адсорбции и поверхностной неоднородностью, дает представление о том, насколько благоприятны процессы адсорбции. Модель Фрейндлиха носит эмпирический характер и предполагает, что поглощение ионов происходит на гетерогенной поверхности. Наклон и пересечение линейного графика $\log(q_e)$ против $\log(c_e)$ задают значения параметров изотермы Фрейндлиха n и k соответственно. Значения $1/n$ составляют от 0,1 до 0,5, адсорбция является благоприятной, если значения находятся между 0,5 и 1,0, адсорбция является довольно сложной и, если $1/n$ больше 1, адсорбция затруднена.

Вычислительные эксперименты. Данные модельного предсказания и экспериментальные данные показаны на рисунке 1. Параметры моделей суммированы в таблице 1. Моделирование показывает, что модель псевдо-первого порядка лучше всего соответствовала экспериментальным данным с наивысшим R^2 (0,99). Кроме того, рассчитанное значение q_e по модели псевдо-первого порядка было близко к экспериментальному значению. Это показывает, что, во-первых, сорбция аммония на модифицированной соломе риса соответствует псевдо-второму порядку; во-вторых, скорость сорбции контролировалась химическим сорбционным процессом.

Таблица 1

Кинетические параметры моделирования сорбции аммония на модифицированной рисовой соломе. (C_0 : 18 мг / л, количество адсорбента: 2 г / л, начальный pH 7)

Модель	Параметры	Результаты	Единство
Псевдо-первый порядок	K_1	0,036	мин ⁻¹
	q_e	2,67	мг/г
	R^2	0,98	_____
Псевдо-второй порядка	K^2	0,021	мин ⁻¹
	q_e	3,9	мг/г
	R^2	0,99	_____
Элович	β	0,648	г/мг
	α	1,354	мг/г
	R^2	0,93	_____
Лайнуивер-Бёрка	k_m	-15,5	_____
	v_m	-0,04	мг/г
	R^2	0,96	_____

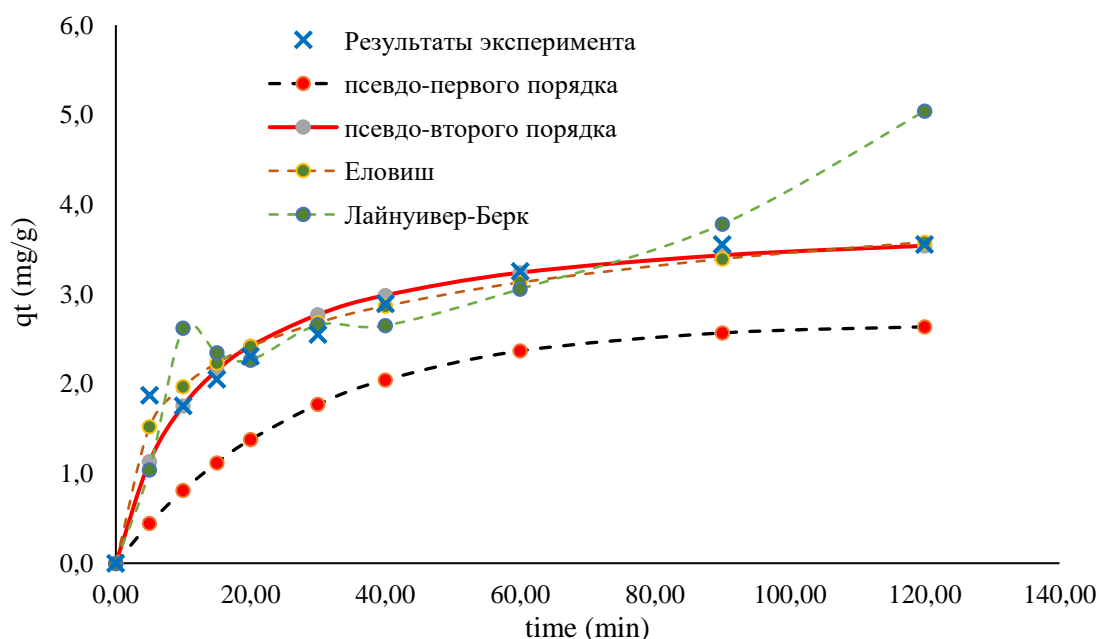


Рис. 1. Кинетическое моделирование сорбции аммония на соломе риса (C_0 : 18 мг / л, количество адсорбента: 2 г / л, начальный pH 7)

Изотермическое равновесие адсорбции модифицированной соломы риса для аммония может быть описано с использованием Ленгмюра и Фрейндлиха как показано на рисунках 2 и 3.

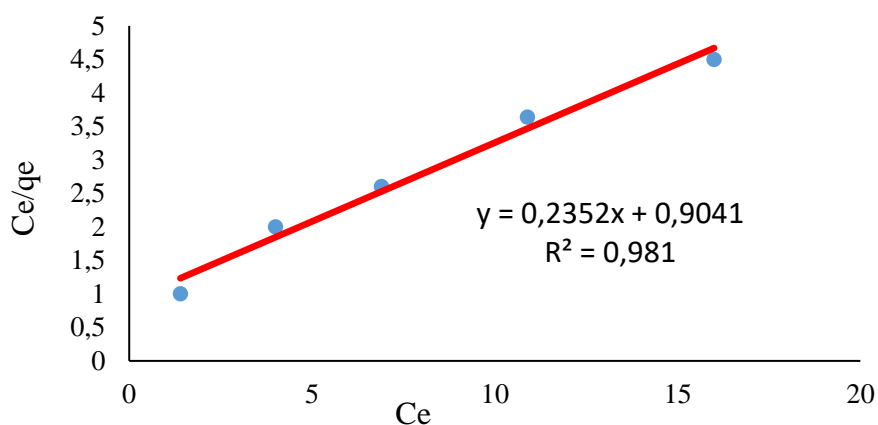


Рис. 2. Изотерма Ленгмюра (количество адсорбента: 2 г / л, начальный pH 7 и температура 25⁰С).

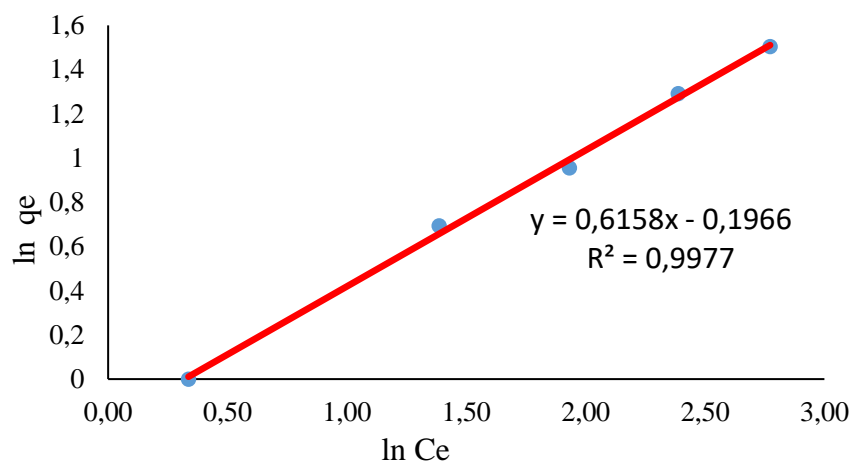


Рис. 3. Изотерма Фрейндлиха (количество адсорбента: 2 г / л, начальный pH 7 и температура 25⁰С)

Заключение. Проведенное исследование показало возможность потенциального использования рисовой соломы для адсорбции NH_4^+ из водного раствора. Кинетические данные адсорбции NH_4^+ соответствуют кинетической модели псевдо-второго порядка. Данные изотермы совпали с моделью Фрейндлиха, которая достигла $R^2 = 0,99$.

Общие результаты показывают, что рисовую солому можно эффективно использоваться для удаления аммония из водных растворов.

Библиографический список.

1. Арашаев, А. В. Исследование особенностей протекания сорбционных процессов в обработке воды с высоким солесодержанием / А. В. Арашаев, В. Ю. Борисова, В. А. Онкаев, Н. С. Серпокрялов, А. Халил // Вестник Волгоградского государственного архитектурно-строительного университета. Серия : Строительство и архитектура. — 2016. — Вып. 46(65). — С. 95–101.
2. Ruthven DM (2001) Adsorption, Fundamentals. Kirk–Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. John Wiley & Sons, Inc. U.S.A. [Internet Publication] — Maine : University of Maine, 2001. — Режим доступа: <http://www.mrw> (дата обращения 21.09.2015).
3. Fu, F. Wang Q. Removal of heavy metal ions from wastewaters / F. Fu, Q. Wang — A review. J Environ Manage 92 : 2011 — . 407–418.

4. Фенелонов, В. Б. Лекции [Электронный ресурс]. / В. Б. Фенелонов — Новосибирск : Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, 2004. — Режим доступа: <http://www.catalysis.ru/> (дата обращения 17.10.2016).
5. Фенелонов, В. Б. Введение в физическую химию формирования супрамолекулярной структуры адсорбентов и катализаторов / В. Б. Фенелонов — 2-е изд. испр. и доп. — Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2004. — 442 с.
6. Wu, W. Unraveling sorption of lead in aqueous solutions by chemically modified biochar derived from coconut fiber: A microscopic and spectroscopic investigation. *Sci. Total Environ.* / W. Wu, J. Li, T. Lan, K. Müller, N. K. Niazi, X. Chen, S. Xu, L. Zheng, Y. Chu, J. Li, G. Yuan, H. Wang, — 2017. — С. 576, 766–774. — doi:10.1016/j.scitotenv.2016.10.163.
7. Novak, J. M., Short-term CO₂ mineralization after additions of biochar and switchgrass to a Typic Kandiodult. *Geoderma* / J. M. Novak, W. J. Busscher, D. W. Watts, D. A. Laird, M. A. Ahmedna, M.A.S. Niandou. — 2010. — P. 154, 281–288. — doi:10.1016/j.geoderma.2009.10.014.
8. Macías–García, A. Study of the adsorption and electroadsorption process of Cu (II) ions within thermally and chemically modified activated carbon. / A. Macías–García, M. Gómez Corzo, M. Alfaro Domínguez, M. Alexandre Franco, J. Martínez Naharro, — *J. Hazard. Mater.*, 2016. — doi:10.1016/j.jhazmat.2016.11.036.
9. Compostela, S. De Kinetics of Acid Phosphatase Activity Various Soils of Galicia (Nw Spain)./ *S. Compostela — Soil Bid. Biochem*, 1988. — P. 20, 275–280.
10. Ho, Y. S. Pseudo–second order model for sorption processes. *Process Biochem*/ Y. S. Ho, G. McKay — 34(5): 1999. — С. 451–465.
11. Lv L, Tsoi G, Zhao XS (2004) Uptake Equilibria and Mechanisms of Heavy Metal Ions on Microporous Titanosilicate ETS–10. *Ind Eng Chem Res* 43: 7900–7906.